

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **2002-356383**(43)Date of publication of application : **13.12.2002**

---

(51)Int.Cl. C04B 38/00  
B01D 39/00  
B01D 39/20  
B01D 53/86  
B01J 27/224  
B01J 32/00  
B01J 35/04  
C04B 35/565

---

(21)Application number : **2002-061989**(71)Applicant : **NGK INSULATORS LTD**(22)Date of filing : **07.03.2002**(72)Inventor : **TOMITA TAKAHIRO  
TABUCHI YUICHIRO  
ICHIKAWA SHUICHI  
HARADA SETSU**

(30)Priority

Priority number : **2001102008**Priority date : **30.03.2001**Priority country : **JP**

---

**(54) SILICON CARBIDE BASED POROUS COMPACT AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicon carbide based porous compact and a method for manufacturing the same which is high in porosity, high in thermal conductivity, moreover heighten in strength, as well as capable of producing with a low cost.

SOLUTION: The silicon carbide based porous compact consists of silicon carbide grain and metallic silicon to be an aggregate. A mean pore diameter of silicon carbide based porous compact is larger than a mean grain diameter of silicon carbide grains by  $\geq 2.5$  times. The silicon carbide based porous compact is manufactured by forming a material obtained by mixing and kneading a raw material of silicon carbide grain, metallic silicon and an organic binder, into predetermined shape, the obtained compact is preliminary fired to eliminate organic binder in the compact, then the compact is normally fired.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

**09.07.2004**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The nature porous body of silicon carbide characterized by being a nature porous body of silicon carbide containing the silicon carbide particle used as the aggregate, and metal silicon, and the average pore diameter of this nature porous body of silicon carbide being 0.25 or more times of the mean particle diameter of this silicon carbide particle.

[Claim 2] The nature porous body of silicon carbide characterized by being a nature porous body of silicon carbide containing the silicon carbide particle used as the aggregate, and metal silicon, and the contact angle of this silicon carbide particle and this metal silicon being an acute angle.

[Claim 3] The nature porous body of silicon carbide which is a nature porous body of silicon carbide containing the silicon carbide particle used as the aggregate, and metal silicon, and is characterized by forming the vesicular structure when the secondary structure particle of a large number formed when these four or more silicon carbide particles contacted joins mutually together to this metal silicon of 1.

[Claim 4] The nature porous body of silicon carbide according to claim 3 whose number of this silicon carbide particle contained in this secondary structure particle of 1 is 30% or more of the number of this silicon carbide particle contained in this nature porous body of silicon carbide.

[Claim 5] The nature porous body of silicon carbide characterized by being a nature porous body of silicon carbide containing the silicon carbide particle used as the aggregate, and metal silicon, and the interfacial area of this silicon carbide particle and this metal silicon being 50% or more which doubled this interfacial area and the surface area of this metal silicon of area.

[Claim 6] The nature porous body of silicon carbide given in any 1 term of claims 1-5 which have the silicate compound phase of an amorphous substance or a crystalline substance on the outskirts of a front face or the outskirts of this silicon carbide particle and/or this metal silicon.

[Claim 7] The nature porous body of silicon carbide according to claim 6 which these silicon carbide particles have combined with this metal silicon and/or this silicate compound phase.

[Claim 8] This silicate compound phase is a nature porous body of silicon carbide according to claim 6 or 7 whose eutectic point of this metallic element more than a kind and this silicon dioxide is 1200-1600 degrees C including the metallic element and silicon dioxide more than kinds other than silicon.

[Claim 9] This silicate compound phase is a nature porous body of silicon carbide given in any 1 term of claims 6-8 whose content to the sum total of the this silicon carbide particle and this metal silicon of this metallic element more than a kind is 0.1 to 10 mass % including the metallic element and silicon dioxide more than kinds other than silicon.

[Claim 10] The nature porous body of silicon carbide according to claim 8 or 9 whose a kind is an alkaline-earth-metal element at least among these metallic elements more than a kind.

[Claim 11] The nature porous body of silicon carbide according to claim 10 which contains further metallic elements other than an alkaline-earth-metal element as this metallic element more than a kind.

[Claim 12] The nature porous body of silicon carbide according to claim 10 or 11 these whose alkaline earth metal elements are calcium and/or strontium.

[Claim 13] The nature porous body of silicon carbide given in any 1 term of claims 1-12 whose content to the sum total of the this silicon carbide particle and this metal silicon of this metal silicon is five to 50 mass %.

[Claim 14] The honeycomb structure object characterized by being constituted by any 1 term of claims 1-13 by the nature porous body of silicon carbide of a publication.

[Claim 15] The manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide characterized by carrying out actual baking under a reduced pressure ambient atmosphere after adding metal silicon and an

organic binder in a silicon carbide particle raw material, fabricating the plastic matter mixed, and kneaded and obtained in a predetermined configuration, carrying out temporary quenching of the acquired Plastic solid and removing this organic binder in this Plastic solid.

[Claim 16] The manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide characterized by carrying out actual baking under the reducing atmosphere containing hydrogen after adding metal silicon and an organic binder in a silicon carbide particle raw material, fabricating the plastic matter mixed, and kneaded and obtained in a predetermined configuration, carrying out temporary quenching of the acquired Plastic solid and removing this organic binder in this Plastic solid.

[Claim 17] The manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide characterized by carrying out actual baking under a non-oxidizing atmosphere after adding the compound which contains a metallic element or this metallic element in a silicon carbide particle raw material, metal silicon, and an organic binder, fabricating the plastic matter mixed, and kneaded and obtained in a predetermined configuration, carrying out temporary quenching of the acquired Plastic solid and removing this organic binder in this Plastic solid.

[Claim 18] The manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide according to claim 17 using this metallic element whose eutectic point with a silicon dioxide is 1200-1600 degrees C.

[Claim 19] The manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide according to claim 17 or 18 using an alkaline-earth-metal element as this metallic element.

[Claim 20] The manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide according to claim 19 using calcium and/or strontium as this alkaline earth metal element.

[Claim 21] The manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide given in any 1 term of claims 17-20 chosen from the group which consists of a fluoride, carbide, a chloride, silicide, a carbonate, a hydroxide, an oxide, an inorganic-acid salt, and an organic-acid salt as a compound containing this metallic element using a kind at least.

[Claim 22] The manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide according to claim 21 using silicate as this inorganic-acid salt.

[Claim 23] The manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide given in any 1 term of claims 15-22 which fabricate this plastic matter in a honeycomb configuration.

[Claim 24] The manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide given in any 1 term of claims 15-23 which carry out actual baking in a 1300-1600-degree C temperature requirement.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the nature porous body of silicon carbide used for a filter, catalyst support, etc. for motor exhaust purification, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] The porous honeycomb structure object is widely used as catalyst support for supporting the catalyst component which purifies the filter for carrying out uptake removal of the particulate matter contained in dust-containing fluid like diesel-power-plant exhaust gas, or the harmful matter in exhaust gas. Moreover, using a fireproof particle like a silicon carbide (SiC) particle as a component of such a honeycomb structure object is known.

[0003] As a concrete related technique, the silicon carbide powder which has a predetermined specific surface area and a predetermined impurity content is used as a start raw material, and the nature catalyst support of porosity silicon carbide of the honeycomb structure calcinated and acquired by the configuration of a request of this after shaping and desiccation in a 1600-2200-degree C temperature requirement is indicated by JP,6-182228,A.

[0004] Moreover, in JP,10-310474,A, calcium or calcium compound of the specified quantity is contained, and the SiC-Si compound ceramic material which shows endurance to an elevated-temperature alkali gas ambient atmosphere is indicated.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although a silicon carbide component evaporates from a silicon carbide particle front face, the neck section grows because this condenses in the contact section between particles (neck section), and an integrated state is obtained with the sintering gestalt (necking) by the recrystallization reaction of the silicon carbide powder itself shown in said JP,6-182228,A. In order for this to have to cause cost quantity since a very high burning temperature is required, and to evaporate silicon carbide and to have to carry out elevated-temperature baking of the ingredient with a high coefficient of thermal expansion, there was a problem that the baking yield fell.

[0006] Moreover, even in charge of manufacturing the SiC-Si compound ceramic material shown in JP,10-310474,A, it is necessary to calcinate at the elevated temperature of 1800-2000 degrees C. Furthermore, since it is the precise ingredient mainly used as baking containers, such as a crucible, this SiC-Si compound ceramic material is not employable as an ingredient for porosity filters.

[0007] this invention persons have presented the porosity honeycomb structure object containing the fireproof particle which is the aggregate especially silicon carbide, and metal silicon, and its manufacture approach in 2001 to application-for-patent 32699 specification that the above-mentioned trouble should be canceled. In the application concerned, while being able to manufacture cheaply with a comparatively low burning temperature, thermal conductivity is high and the honeycomb structure object which are fully porosity and high specific surface area is shown.

[0008] However, even if it is the manufacture approach shown in 2001 to application-for-patent 32699 specification, producing a problem depending on the case is also assumed. Drawing 4 is a mimetic diagram explaining the contact condition of the silicon carbide particle and metal silicon in the fine structure of the conventional nature porous body of silicon carbide, and metal silicon 2 contacts on the silicon carbide particle 1, and it shows the condition that both front face was covered with the oxide film 3. In addition, it is SiO<sub>2</sub> grade in the oxide film 3 here. If it calcinates according to said manufacture approach, in the nature porous body of silicon carbide from which the wettability of the metal silicon 2 and the silicon carbide particle 1 which were fused is obtained rather than may be good, the contact angle

theta of the oxide film 3 on the silicon carbide particle 1 and the oxide film 3 on metal silicon 2 is an obtuse angle. That is, it has organization by which metal silicon 2 was crawled to the silicon carbide particle 1, and both touch area may be small.

[0009] Thus, when the above-mentioned touch area is small, it is assumed that the problem that the reinforcement of the nature porous body of silicon carbide itself falls, and thermal conductivity will also fall since the pass of heat conduction is also thin arises.

[0010] On the other hand, it depends for the pore diameter of the nature porous body of silicon carbide manufactured on the particle diameter of the silicon carbide particle which is the aggregate. That is, in order to obtain the nature porous body of silicon carbide with a large pore diameter, it is common to use the silicon carbide particle which has bigger particle diameter. However, shaping may become difficult if a silicon carbide particle with large particle diameter is used. Moreover, since wear of the mouthpiece for shaping also becomes remarkable when carrying out extrusion molding to a honeycomb configuration etc., there is also a possibility that problems, such as an increment in a manufacturing cost, may arise. That is, by choosing the particle diameter of a silicon carbide particle, the porosity of the nature porous body of silicon carbide is controlled, and there is a technical and manufacturing-cost-limitation in the approach of major-diameter-izing a pore diameter.

[0011] The place which this invention is made in view of the trouble which such a conventional technique has, and is made into the purpose is to offer the nature porous body of silicon carbide by which it is high porosity and high temperature conductivity while being able to manufacture cheaply, and the improvement in on the strength was made, and its manufacture approach.

[0012]

[Means for Solving the Problem] That is, according to this invention, it is a nature porous body of silicon carbide containing the silicon carbide particle used as the aggregate, and metal silicon, and the nature porous body of silicon carbide to which the average pore diameter of this nature porous body of silicon carbide is characterized by being 0.25 or more times of the mean particle diameter of this silicon carbide particle is offered.

[0013] On the other hand, according to this invention, the nature porous body of silicon carbide characterized by being a nature porous body of silicon carbide containing the silicon carbide particle used as the aggregate and metal silicon, and the contact angle of this silicon carbide particle and this metal silicon being an acute angle is offered.

[0014] Moreover, it is the nature porous body of silicon carbide which contains the silicon carbide particle used as the aggregate, and metal silicon according to this invention, and to this metal silicon of 1, when the secondary structure particle of a large number formed when these four or more silicon carbide particles contacted joins mutually together, the nature porous body of silicon carbide characterized by forming the vesicular structure is offered. In addition, in this invention, it is desirable that the number of the silicon carbide particle contained in the secondary structure particle of 1 is 30% or more of the number of the silicon carbide particle contained in the nature porous body of silicon carbide.

[0015] Furthermore, according to this invention, it is a nature porous body of silicon carbide containing the silicon carbide particle used as the aggregate, and metal silicon, and the nature porous body of silicon carbide characterized by the interfacial area of this silicon carbide particle and this metal silicon being 50% or more which doubled this interfacial area and the surface area of this metal silicon of area is offered.

[0016] In this invention, it is desirable to have the silicate compound phase of an amorphous substance or a crystalline substance on the outskirts of a front face or the outskirts of a silicon carbide particle and/or metal silicon, and it is desirable that silicon carbide particles have joined together with metal silicon and/or a silicate compound phase. Moreover, as for a silicate compound phase, it is desirable that the eutectic point of the metallic element more than a kind and a silicon dioxide is 1200-1600 degrees C including the metallic element and silicon dioxide more than kinds other than silicon, and it is still more desirable that the content to the sum total of the silicon carbide particle and metal silicon of the metallic element more than a kind is 0.1 to 10 mass %.

[0017] Furthermore, in this invention, it is desirable that a kind is an alkaline-earth-metal element at least among the metallic elements more than a kind, and it is desirable as a metallic element more than a kind to contain further metallic elements other than an alkaline-earth-metal element. Moreover, it is desirable that alkaline earth metal elements are calcium and/or strontium. In addition, in this invention, it is desirable that the content to the sum total of the silicon carbide particle and metal silicon of metal silicon is five to 50 mass %.

[0018] Moreover, according to this invention, the honeycomb structure object characterized by being

constituted by the nature porous body of silicon carbide of one of the above is offered.

[0019] On the other hand, after according to this invention adding metal silicon and an organic binder in a silicon carbide particle raw material, fabricating the plastic matter mixed, and kneaded and obtained in a predetermined configuration, carrying out temporary quenching of the acquired Plastic solid and removing the organic binder in this Plastic solid, the manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide characterized by carrying out actual baking under a reduced pressure ambient atmosphere is offered.

[0020] Moreover, after according to this invention adding metal silicon and an organic binder in a silicon carbide particle raw material, fabricating the plastic matter mixed, and kneaded and obtained in a predetermined configuration, carrying out temporary quenching of the acquired Plastic solid and removing the organic binder in this Plastic solid, the manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide characterized by carrying out actual baking under the reducing atmosphere containing hydrogen is offered.

[0021] After according to this invention adding the compound which contains a metallic element or this metallic element in a silicon carbide particle raw material, metal silicon, and an organic binder, fabricating the plastic matter mixed, and kneaded and obtained in a predetermined configuration, carrying out temporary quenching of the acquired Plastic solid and removing the organic binder in this Plastic solid, the manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide characterized by carrying out actual baking under a non-oxidizing atmosphere is offered.

[0022] In this invention, it is desirable to use the metallic element whose eutectic point with a silicon dioxide is 1200-1600 degrees C, and it is desirable to use an alkaline-earth-metal element as a metallic element. Furthermore, it is desirable to use calcium and/or strontium as an alkaline earth metal element, and the thing which is chosen from the group which consists of a fluoride, carbide, a chloride, silicide, a carbonate, a hydroxide, an oxide, an inorganic-acid salt, and an organic-acid salt as a compound containing a metallic element and which use a kind at least is desirable. In addition, it is desirable to use silicate as an inorganic-acid salt.

[0023] In this invention, it is desirable to fabricate a plastic matter in a honeycomb configuration, and it is desirable to carry out actual baking in the temperature requirement which is 1300-1600 degrees C.

[0024]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, although the gestalt of operation of this invention is explained, this invention is the range which is not limited to the gestalt of the following operations and does not deviate from the meaning of this invention, and it should be suitably understood based on this contractor's usual knowledge that modification of a design, amelioration, etc. are added.

[0025] Since the silicon carbide particle used as the aggregate and metal silicon are included, the nature porous body of silicon carbide of this invention can be sintered with a comparatively low burning temperature at the time of the manufacture, and it can raise the yield while it holds down a manufacturing cost. Moreover, even if it burns the particulate deposited for filter playback when it is used, for example for DPF (diesel particulate filter) since it has the high heat conductivity by having used metal silicon for association of the silicon carbide particle which is a fireproof particle, a local temperature rise which damages a filter does not arise.

[0026] Moreover, the nature porous body of silicon carbide of this invention requires that the average pore diameter (it is only hereafter described as a "pore diameter".) should be 0.25 or more times of the mean particle diameter (it is only hereafter described as "particle diameter".) of the silicon carbide particle which is one of the components of the nature porous body of silicon carbide concerned, it is desirable that they are 0.40 or more times, and it is still more desirable that they are 0.50 or more times. By specifying the magnitude of a pore diameter to the numeric value concerned, it is possible to consider as the nature porous body of silicon carbide which has properties, such as high porosity and high temperature conductivity, more.

[0027] In addition, since the particle size of the silicon carbide particle to be used will become large if it is going to obtain a to some extent big pore diameter when a pore diameter is less than 0.25 times of the particle diameter of a silicon carbide particle, a moldability may become poor. For example, since wear of the mouthpiece used in case extrusion molding is carried out to a honeycomb configuration etc. may become remarkable, it is not desirable.

[0028] Here, in this invention, especially the upper limit of said numeric value is not limited, and if it is the pore diameter of the same size, the particle diameter of a silicon carbide particle is so desirable that it is small. However, if substantial manufacture conditions etc. are taken into consideration, what is necessary is just less than 5.0 times in general. in addition, the above-mentioned -- about the manufacture

approach of the nature porous body of silicon carbide concerning this invention which has the structural description [ like ], it mentions later.

[0029] The nature porous body of silicon carbide of this invention is characterized by the contact angle of a silicon carbide particle and metal silicon being an acute angle. Drawing 1 is a mimetic diagram explaining an example of the contact condition of the silicon carbide particle and metal silicon in the fine structure of the nature porous body of silicon carbide of this invention, and shows the condition that metal silicon 2 contacted on the silicon carbide particle 1. That is, in the nature porous body of silicon carbide of this invention, the contact angle  $\theta$  of the silicon carbide particle 1 and metal silicon 2 is an acute angle, and the wettability of the metal silicon 2 and the silicon carbide particle 1 which were fused is improved. Therefore, since both touch area is large, the nature porous body of silicon carbide of this invention has properties, such as high intensity and high temperature conductivity, more. In addition, about the manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide concerning this invention which has such a structural description, it mentions later.

[0030] Although it is the word used in order that a "contact angle" may usually show the include angle formed of contact into a solid-state and a liquid here, when both are solid-states, it shall use in this invention. That is, the thing of the include angle  $\theta$  which contains metal silicon among the tangent drawn to metal silicon in the point of contact of a silicon carbide particle and metal silicon and the include angle which the front face of a silicon carbide particle makes shall be called "contact angle." In addition, the thing of the include angle  $\theta$  which contains metal silicon among the tangent drawn to metal silicon and the include angle which oxide film 3 front face on the silicon carbide particle 1 makes in the point of contact of the oxide film 3 on the silicon carbide particle 1 and the oxide film 3 on metal silicon 2 in the case of the fine structure of the conventional nature porous body of silicon carbide as shown in drawing 4 shall be called "contact angle."

[0031] The nature porous body of silicon carbide of this invention is characterized by forming the vesicular structure, when the secondary structure particle (it is hereafter described as a "domain".) of a large number formed when four or more silicon carbide particles contacted joins mutually together to the metal silicon of 1. That is, in order that domains may connect mutually and they may form a vesicular structure, the amount of bond part becomes thick, and it has properties, such as high intensity and high temperature conductivity.

[0032] Moreover, when it is used, for example for DPF, it is hard to produce a local temperature rise, and it excels also in thermal shock resistance. Moreover, since pore is formed of the gap of domains, it faces pore being major-diameter-ized as compared with the case where the contact angle of a silicon carbide particle and metal silicon is an obtuse angle, and using it as a filter, and pressure loss can be made low.

[0033] Furthermore, it depends for a pore diameter on the magnitude of a domain in this invention. That is, even if it uses the silicon carbide particle which does not need to control a pore diameter by the particle diameter of the silicon carbide particle to be used, and has comparatively small particle diameter, it is possible to major-diameter-ize pore. Therefore, even if it is the case where extrusion molding is carried out to a honeycomb configuration etc., since faults, such as wear of a mouthpiece, are also controlled, improvement in the manufacture yield and reduction of facility cost are possible [ a moldability is good, and ]. in addition, the above-mentioned -- about the manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide concerning this invention which has the structural description [ like ], it mentions later.

[0034] Furthermore, in this invention, it is desirable that the number of the silicon carbide particle contained in the secondary structure particle of 1 is 30% or more of the number of the silicon carbide particle contained in the nature porous body of silicon carbide. When it is less than 30%, the expansion effectiveness of the touch area of a silicon carbide particle and metal silicon is inadequate, and since the remarkable improvement in reinforcement, thermal conductivity, etc. is not accepted, it is not desirable.

[0035] In addition, in order to give properties, such as high porosity and high temperature conductivity, more, it is still more desirable that it is 35% or more, and it is desirable that it is especially 40% or more. Moreover, as for especially the upper limit of said numeric value, in this invention, it is desirable that it is not limited and all silicon carbide particles are contained in a secondary structure particle. However, if substantial manufacture conditions etc. are taken into consideration, what is necessary is just less than 90% in general.

[0036] On the other hand, according to this invention, it is desirable that the interfacial area of a silicon carbide particle and metal silicon needs to be 50% or more which doubled an interfacial area and the surface area of metal silicon of area, and it is 65% or more, and it is still more desirable that it is 80% or more. By specifying an interfacial area in numerical proportion concerned, it is possible to consider as the nature porous body of silicon carbide which has properties, such as high porosity and high temperature

conductivity, more. In addition, when said numeric value is less than 50%, the expansion effectiveness of the touch area of a silicon carbide particle and metal silicon is inadequate, and since the remarkable improvement in reinforcement, thermal conductivity, etc. is not accepted, it is not desirable.

[0037] Here, in this invention, especially the upper limit of said numeric value is not limited, and it is desirable that the interfacial area of a silicon carbide particle and metal silicon is 95% or more which doubled an interfacial area and the surface area of metal silicon of area. However, if substantial manufacture conditions etc. are taken into consideration, what is necessary is just less than 90% in general. In addition, about the manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide concerning this invention which has the above structural descriptions, it mentions later.

[0038] In addition, the rate (only henceforth "the rate of an interfacial area") of the interfacial area of the silicon carbide particle and metal silicon to the area which doubled the interfacial area of the silicon carbide particle and metal silicon as used in the field of this invention and the surface area of metal silicon is computed by the following approaches. First, the target nature porous body of silicon carbide is embedded to resin, is ground, and an internal cross section is obtained. This is observed with a scanning electron microscope and image analysis of the observation photograph is performed. The interface curve of a silicon carbide particle and metal silicon and the length of a curve of a metal silicon front face are measured based on the acquired analysis photograph, and let the rate of the interface length of a curve to the sum of the interface length of a curve and the length of a curve of a metal silicon front face be the rate of an interfacial area.

[0039] In this invention, it is desirable to have the silicate compound phase of an amorphous substance or a crystalline substance on the outskirts of a front face or the outskirts of a silicon carbide particle and/or metal silicon. Drawing 2 is a mimetic diagram explaining another example of the contact condition of the silicon carbide particle and metal silicon in the fine structure of the nature porous body of silicon carbide of this invention, and shows the condition that the front face of the silicon carbide particle 1 and metal silicon 2 was covered with the silicate compound phase 4. According to an operation of the added metallic element, the oxide film on silicon carbide and the front face of a metallic element generates the silicate compound phase 4 which does not have a bad influence on wettability. Consequently, in order that the silicate compound phase 4 may show the effectiveness of improving the wettability of the silicon carbide particle 1 and metal silicon 2, both touch area is expanded. In addition, the thermal conductivity of the nature porous body of silicon carbide falls as the content of the silicate compound phase 4 increases. That is, the nature porous body of silicon carbide of this invention can show desired thermal conductivity with the content of a silicate compound phase, and this content can be adjusted suitably. Therefore, while the nature porous bodies of silicon carbide of this invention are high porosity and high intensity more, thermal properties including the thermal conductivity may be adjusted to arbitration.

[0040] In this invention, it is desirable that silicon carbide particles have joined together with metal silicon and/or a silicate compound phase. Drawing 9 is a mimetic diagram explaining the fine structure of the nature porous body of silicon carbide of this invention, silicon carbide particle 1 join mutually together with metal silicon 2 or the silicate compound phase 4, and they show the condition of having formed pore 10. Namely, the condition that silicon carbide particle 1 have combined the nature porous body of silicon carbide of this operation gestalt with metal silicon 2 ( drawing 9 (a)), The condition which silicon carbide particle 1 have combined with metal silicon 2 or metal silicon 2, and the silicate compound phase 4 ( drawing 9 (b)), Silicon carbide particle 1 may be in which condition in the condition ( drawing 9 (c)) of having joined together with metal silicon 2, the silicon carbide particle 1, the silicate compound phase 4, and the silicate compound phase 4. While the nature porous bodies of silicon carbide of this invention are high porosity and high intensity by considering as these fine structures [ like ], thermal properties including the thermal conductivity may be adjusted to arbitration. In addition, the fine structure shown in drawing 9 (a) - (c) is instantiation, and the part in the condition that this invention is not limited to these instantiation, and silicon carbide particles did not combine it, for example, metal silicon and/or a silicate compound phase adhered to the independent silicon carbide particle may be included partially.

[0041] Furthermore, in this invention, in order that that the eutectic point of the metallic element more than a kind and a silicon dioxide is 1200-1600 degrees C may aim at a more effective wettability improvement including the metallic element and silicon dioxide more than kinds other than a silicate compound phase and silicon, it is desirable. When it is less than 1200 degrees C, since the melt of MO- (M1O-, M2O-, --) SiO2 system (M, M1, M2, and -- show the metallic element more than a kind.) does not remain near the burning temperature which metal silicon fuses but it is hard to discover the wettability above-mentioned improvement and the touch-area expansion effectiveness at the time of baking, it is not desirable. On the other hand, since the reaction of MO (M1O, M2O, --) and SiO2 does not fully progress



to a 1600-degree-C super-\*\*\*\*\* case at the time of baking but it is hard to discover the wettability above-mentioned improvement and the touch-area expansion effectiveness to it, it is not desirable. [0042] Moreover, in this invention, it is desirable that the content to the sum total of the silicon carbide particle and metal silicon of the metallic element more than the above-mentioned kind is 0.1 to 10 mass %, it is still more desirable that it is 0.2 to 7 mass %, and it is desirable that it is especially 0.3 to 5 mass %. By making content of the metallic element more than a kind into said numerical range will show the effectiveness that the wettability of a silicon carbide particle and metal silicon is improved. in addition, for a certain reason, it is not desirable also when the effectiveness of a metallic element is not demonstrated, and the amount of the silicate compound phase to generate increases in a 10 mass % super-\*\*\*\*\* case too much, and it is [ come out and ] in it, in being under 0.1 mass %, and coefficient of thermal expansion increases remarkably.

[0043] In this invention, it is desirable that a kind is an alkaline-earth-metal element at least among the metallic elements more than said kind, and it is desirable as a metallic element more than a kind to contain further metallic elements other than an alkaline-earth-metal element. the wettability of a silicon carbide particle and metal silicon is effectively improved by this, and it is high porosity more -- etc. -- it is possible to consider as the nature porous body of silicon carbide which has a property.

[0044] In addition, as metallic elements other than an alkaline-earth-metal element, while forming alkaline earth metal and the system of three or more components, aluminum, Ti, Fe, etc. can be mentioned as an example that what is necessary is just that from which the eutectic point of this system becomes 1200-1600 degrees C. Furthermore, the Mg-aluminum-Si, Sr-aluminum-Si, Ba-aluminum-Si, calcium-aluminum-Si, or calcium-Mg-Si system etc. can be mentioned as an example of the system of three or more components. moreover -- cheap -- acquisition -- while it is easy, from viewpoints, such as a wettability improvement, it is desirable that said alkaline earth metal elements are calcium and/or strontium.

[0045] Furthermore, in this invention, it is desirable that the content to the sum total of the silicon carbide particle and metal silicon of metal silicon is five to 50 mass %. By making content of metal silicon into said numeric-value within the limits, as compared with the old nature porous body of silicon carbide which does not contain metal silicon, it can calcinate at low temperature and properties, such as high porosity and high temperature conductivity, are given. In addition, when the property as a binding material of metal silicon is not fully demonstrated, but it becomes inadequate joining it together according to the metal silicon of adjoining silicon carbide particles, when it is under 5 mass %, and thermal conductivity not only falls, but the structure of a thin wall like honeycomb structure is produced, since it becomes difficult to give the reinforcement which can maintain this structure, it is not desirable. Moreover, for a certain reason, it is not desirable, also when it originates in metal silicon existing, the nature porous body of silicon carbide obtained contracts too much by sintering and evils, such as a porosity fall and pore diameter contraction, occur, more than it can combine silicon carbide particles with a 50 mass % super-\*\*\*\*\* case appropriately.

[0046] On the other hand, the honeycomb structure object concerning this invention is characterized by consisting of nature porous bodies of silicon carbide of this invention mentioned above. The honeycomb structure object concerned has the outstanding oxidation resistance, acid resistance, particulate-proof reactivity, and thermal shock resistance reflecting the property of the nature porous body of silicon carbide which is the component. Furthermore, since the honeycomb structure object of this invention is a vesicular structure, it can use the particulate discharged from a diesel power plant under high SV conditions as DPF for carrying out uptake removal, catalyst support, etc.

[0047] Next, the manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide of this invention is explained. In manufacturing the nature porous body of silicon carbide of this invention, first, metal silicon and an organic binder are added in a silicon carbide particle raw material, it mixes in it, and preparation powder is obtained. Or in using a configuration as a honeycomb structure object, metal silicon and an organic binder are added in a silicon carbide particle raw material, and it mixes and kneads in it, and obtains the plastic matter for shaping. In addition, although there is a case containing the impurity of minute amounts, such as Fe and aluminum, in the raw material used for silicon carbide particle metallurgy group silicon, you may use it as it is and what performed and refined chemical processing of chemical washing etc. may be used. Moreover, when using a honeycomb structure object as a filter, an ostomy agent may be added at the time of preparation of a plastic matter in order to raise porosity.

[0048] After fabricating said preparation powder or a plastic matter including predetermined configurations, such as a honeycomb configuration, carrying out temporary quenching of the acquired Plastic solid and removing the organic binder in a Plastic solid (cleaning), the nature porous body of

silicon carbide which has a predetermined configuration is manufactured by performing this baking under the reduced pressure ambient atmosphere of inert gas. That is, in order to calcinate under a reduced pressure ambient atmosphere according to this invention, as shown in [drawing 1](#), the nature porous body of silicon carbide from which the oxide film of the SiO<sub>2</sub> grade shown in the front face of silicon carbide particle 1 metallurgy group silicon 2 was volatilized and removed can be obtained.

[0049] Since an oxide film becomes the cause that the wettability of a silicon carbide particle and metal silicon falls, it is possible by volatilizing and removing this to make the touch area of a silicon carbide particle and metal silicon increase. Therefore, the nature porous body of silicon carbide reinforcement and whose thermal conductivity improved can be manufactured.

[0050] In addition, the above-mentioned reduced pressure ambient atmosphere should just be a reduced pressure ambient atmosphere whose oxide film of SiO<sub>2</sub> grade is extent which can be volatilized and removed by calcinating. 0.1-10hPa is desirable and, specifically, 0.5-5hPa is still more desirable. It is difficult in facility cost to be referred to as less than 0.1hPa, and if it 10hPa super-\*\*, since it becomes inadequate an oxide film's volatilizing, it is not desirable. Moreover, although not limited especially about the inert gas kind for considering as a non-oxidizing atmosphere, either, it is desirable to use Ar from viewpoints, such as acquisition and handling ease.

[0051] Next, another operation gestalt of the manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide concerning this invention is explained. That is, after fabricating said preparation powder or a plastic matter including predetermined configurations, such as a honeycomb configuration, carrying out temporary quenching of the acquired Plastic solid and removing the organic binder in a Plastic solid (cleaning), the nature porous body of silicon carbide which has a predetermined configuration is manufactured by carrying out actual baking under the reducing atmosphere containing hydrogen.

[0052] Drawing 3 is a mimetic diagram explaining still more nearly another example of the contact condition of the silicon carbide particle and metal silicon in the fine structure of the nature porous body of silicon carbide of this invention, returns the oxide film of the SiO<sub>2</sub> grade shown in the front face of silicon carbide particle 1 metallurgy group silicon 2 to removal, returns SiO<sub>2</sub> to Si in reduction, and is taken as new metal silicon (returned metal silicon 5). Therefore, since the wettability of the silicon carbide particle 1 and metal silicon 2 is improved, the touch area of the silicon carbide particle 1 and metal silicon 2 increases, and the nature porous body of silicon carbide reinforcement and whose thermal conductivity improved can be manufactured.

[0053] In addition, in this invention, although especially the hydrogen content at the time of baking is not limited, the oxide film of SiO<sub>2</sub> grade should just be the hydrogen content of extent removable in reduction by calcinating. 0.5 - 10 volume % is desirable, and, specifically, 1 - 4 volume % is still more desirable. Under 0.5 volume % of reduction-removal of an oxide film is inadequate, and since the handling of hydrogen gas becomes difficult, 10 volume % super-\*\*(ing) is not desirable.

[0054] Moreover, still more nearly another operation gestalt of the manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide concerning this invention is explained. That is, in a silicon carbide particle raw material, with metal silicon and an organic binder, the compound containing a metallic element or its metallic element is added, it mixes, and preparation powder is obtained. After fabricating this preparation powder or plastic matter including predetermined configurations, such as a honeycomb configuration, carrying out temporary quenching of the acquired Plastic solid and removing the organic binder in a Plastic solid (cleaning), the nature porous body of silicon carbide which has a predetermined configuration is manufactured by carrying out actual baking under a non-oxidizing atmosphere.

[0055] That is, in order to add a metallic element or the compound containing the metallic element in raw materials, such as a silicon carbide particle, according to this invention, a presentation and condition of an oxide film change. Therefore, as shown in [drawing 3](#), since the front face of the silicon carbide particle 1 and metal silicon 2 is covered with the silicate compound phase 4, the wettability of the silicon carbide particle 1 and metal silicon 2 is improved, and it can manufacture the nature porous body of silicon carbide reinforcement and whose thermal conductivity improved.

[0056] Here, in this invention, the effectiveness at the time of adding a metallic element or the compound containing the metallic element is explained to raw materials, such as a silicon carbide particle. The oxide film in front faces, such as a silicon carbide particle, moves to each front face from the interface of a silicon carbide particle and metal silicon at the time of baking. At this time, an oxide film 2, i.e., SiO, reacts with a metallic element, it forms the compound of MO-(M1O-, M2O-, --) SiO<sub>2</sub> system (M, M1, M2, and -- show the metallic element more than a kind.), and is fixed by the crystalline substance or the vitreous state (amorphous) as a phase which is different in SiO<sub>2</sub>. Consequently, the wettability of a silicon carbide particle and metal silicon will improve.

[0057] In addition, it is desirable that the eutectic point of SiO<sub>2</sub> is 1200-1600 degrees C, as for said metallic element, it is still more desirable that it is 1300-1550 degrees C, and it is desirable that it is especially 1350-1500 degrees C. When it is less than 1200 degrees C, since the melt of MO-(M<sub>1</sub>O-, M<sub>2</sub>O-, --) SiO<sub>2</sub> system does not remain near the burning temperature which metal silicon fuses but it is hard to discover the wettability above-mentioned improvement and the touch-area expansion effectiveness at the time of baking, it is not desirable. On the other hand, since the reaction of MO (M<sub>1</sub>O, M<sub>2</sub>O, --) and SiO<sub>2</sub> does not fully progress to a 1600-degree-C super-\*\*\*\*\* case at the time of baking but it is hard to discover the wettability above-mentioned improvement and the touch-area expansion effectiveness to it, it is not desirable.

[0058] It may not be limited especially about the gestalt of the compound containing a metallic element and a metallic element, and powder or a solution is sufficient. Furthermore, as the metallic element concerned, it is desirable to use an alkaline-earth-metal element, and especially as an alkaline-earth-metal element, it is desirable to use calcium and/or strontium in order to aim at the further wettability improvement and exertion of the touch-area expansion effectiveness. Moreover, handling and the acquisition of calcium are desirable also in an easy point.

[0059] As a compound containing a metallic element, it is independent about the fluoride of a metallic element, carbide, a chloride, silicide, a carbonate, a hydroxide, an oxide, an inorganic-acid salt, and an organic-acid salt, or such mixture can be used. Furthermore, it is desirable silicate and to specifically use cordierite (Mg-aluminum silicate) and anorthite (calcium-aluminum silicate) as the above-mentioned inorganic-acid salt. These compounds are cheap, and since they can make more the nature porous body of silicon carbide obtained high porosity and high intensity and can adjust thermal properties including the thermal conductivity to arbitration, they are desirable while acquisition is easy. In addition, while it is stable in atmospheric air, to say nothing of what a toxic gas etc. does not generate in a baking process being desirable, a carbonate, an oxide, or a hydroxide is desirable.

[0060] In addition, as for temporary quenching, in the manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide of this invention, it is desirable to carry out at temperature lower than the temperature which metal silicon fuses. You may once hold at the predetermined temperature of about 150-700 degrees C, and to below 50 degrees C / hr, a programming rate may be made late and, specifically, may carry out temporary quenching in a predetermined temperature region. Moreover, about the technique once held at predetermined temperature, with the class and amount of an organic binder which were used, maintenance or maintenance with the two or more temperature level of only a 1 temperature level is sufficient, and in holding with the two or more temperature level further, even if the same, you may change the holding time mutually. Moreover, between a certain 1 temperature-province regions may be similarly made late about the technique of making a programming rate late, or you may make it late among the two or more division, and, in between the two or more [ further ] division, a rate may be mutually changed also as the same.

[0061] Metal silicon needs to become soft in order to obtain the organization where the fireproof particle was combined with metal silicon. It is desirable to carry out actual baking above 1410 degrees C, in order to obtain the organization combined only with metal silicon, since the melting point of metal silicon is 1410 degrees C, and in order to obtain the organization combined by the silicate compound phase, it is desirable to carry out actual baking above 1300 degrees C. Moreover, the optimal burning temperature is determined also from the microstructure and characteristic value of an organization. However, since association which evaporation of metal silicon advanced at the temperature exceeding 1600 degrees C, and minded metal silicon becomes difficult, 1300-1600 degrees C is suitable for the temperature of this baking, and it is desirable. [ of 1350-1550 degrees C ]

[0062] In addition, according to the manufacture approach using the recrystallizing method shown in aforementioned JP,6-182228,A, since it has the structure combined by silicon carbide particles, the sintered compact of high thermal conductivity is obtained, but Since it sinters by the evaporation condensation device in which it stated previously, in order to evaporate silicon carbide A burning temperature higher than the manufacture approach of this invention is needed, and in order to obtain the practically usable nature porous body of silicon carbide, it is usually necessary to calcinate at least 1800 degrees C or more at an elevated temperature 2000 degrees C or more.

[0063]

[Example] Hereafter, although this invention is further explained to a detail based on an example, this invention is not limited to these examples.

[0064] (Example 1) SiC raw material powder with a mean particle diameter of 32.6 micrometers and Si powder with a mean particle diameter of 4 micrometers were blended so that it might become the

presentation of 80:20 with a mass ratio, and the methyl cellulose 6 mass section, the surfactant 2.5 mass section, and the water 24 mass section were added as an organic binder to this powder 100 mass section, it mixed and kneaded to homogeneity, and the plastic matter for shaping was obtained. The obtained plastic matter was fabricated with the extruding press machine in 0.43mm in the outer diameter of 45mm, die length of 120mm, and septum thickness, and the honeycomb configuration of cel consistency 100 cel / square inch (16 cels / cm<sup>2</sup>).

[0065] After performing temporary quenching for cleaning for this honeycomb Plastic solid at a hypoxia ambient atmosphere and 550 degrees C for 3 hours, in 2hPa Ar ambient atmosphere, baking of 2 hours was performed at 1450 degrees C, and the nature porous body of silicon carbide of honeycomb structure was produced by porosity. Moreover, the microphotography which is the fine structure of the nature porous body of silicon carbide obtained by drawing 5 is shown. In addition, for a gray part, a silicon carbide particle and a white part are [ metal silicon and a black part ] pores among drawing. About the following and a microphotography, it is the same.

[0066] (Example 2) Temporary quenching was performed like said example 1. In Ar ambient atmosphere which included the acquired temporary-quenching object for 4% of hydrogen, baking of 2 hours was performed at 1450 degrees C, and the nature porous body of silicon carbide of honeycomb structure was produced by porosity. Moreover, the microphotography which is the fine structure of the nature porous body of silicon carbide obtained by drawing 6 is shown.

[0067] (Example 3) SiC raw material powder with a mean particle diameter of 32.6 micrometers and Si powder with a mean particle diameter of 4 micrometers were blended so that it might become the presentation of 80:20 with a mass ratio, and to this powder 100 mass section, 1 mass % (it is 0.4 mass % by calcium conversion) addition of the calcium carbonate was carried out, and it mixed. Furthermore, to this powder 100 mass section, the methyl cellulose 6 mass section, the surfactant 2.5 mass section, and the water 24 mass section were added as an organic binder, it mixed and kneaded to homogeneity, and the plastic matter for shaping was obtained. The obtained plastic matter was fabricated with the extruding press machine in 0.43mm in the outer diameter of 45mm, die length of 120mm, and septum thickness, and the honeycomb configuration of cel consistency 100 cel / square inch (16 cels / cm<sup>2</sup>).

[0068] After performing temporary quenching for cleaning for this honeycomb Plastic solid at a hypoxia ambient atmosphere and 550 degrees C for 3 hours, in Ar ambient atmosphere, baking of 2 hours was performed at 1450 degrees C, and the nature porous body of silicon carbide of honeycomb structure was produced by porosity. Moreover, the microphotography which is the fine structure of the nature porous body of silicon carbide obtained by drawing 7 is shown.

[0069] (Example 4) The calcium carbonate was replaced with doing 1 mass % (it being 0.4 mass % by calcium conversion) addition of, and the nature porous body of silicon carbide of honeycomb structure was produced by porosity by the same approach as said example 3 except doing 1 mass % (it being 0.6 mass % by strontium conversion) addition of a strontium carbonate.

[0070] (Example 5) SiC raw material powder and Si powder were replaced with blending so that it may become the presentation of 80:20 with a mass ratio, and the nature porous body of silicon carbide of honeycomb structure was produced by porosity by the same approach as said example 3 except blending SiC raw material powder, Si powder, and cordierite (Mg-aluminum silicate) powder so that it may become the presentation of 80:10:10 with a mass ratio.

[0071] (Example 1 of a comparison) Temporary quenching was performed like said example 1. In ordinary pressure and Ar ambient atmosphere, baking of 2 hours was performed for the acquired temporary-quenching object at 1450 degrees C, and the nature porous body of silicon carbide of honeycomb structure was produced by porosity. Moreover, the microphotography which is the fine structure of the nature porous body of silicon carbide obtained by drawing 8 is shown.

[0072] (Physical property trial) each nature porous body of silicon carbide produced in the above-mentioned examples 1-3 and the example 1 of a comparison -- a method of mercury penetration -- an average pore diameter -- measuring -- Archimedes -- porosity was measured by law. Moreover, the predetermined test piece was cut down, the three-point bending test using a material testing machine was performed in the bottom of a room temperature condition, and reinforcement was measured. Furthermore, thermal conductivity was measured with the laser flash method. A result is shown in Table 1.

[0073]

[Table 1]

	平均気孔径 ( $\mu\text{m}$ )	気孔率 (%)	強度 (MPa)	熱伝導率 (W/mK)
実施例 1	15	53	13	21
実施例 2	15	51	19	17
実施例 3	14	50	23	16
実施例 4	13	49	27	16
実施例 5	15	48	34	8
比較例 1	7	42	11	14

[0074] As shown in Table 1, the nature porous body of silicon carbide concerning this invention of examples 1-5 has a large average pore diameter as compared with the nature porous body of silicon carbide of the example 1 of a comparison, and is high porosity. Furthermore, the nature porous body of silicon carbide of examples 1-4 was able to check the effectiveness which excels [ thermal conductivity / reinforcement and ] in thermal shock resistance as compared with the example 1 of a comparison since it is high, and was excellent in this invention.

[0075] On the other hand, though the nature porous bodies of silicon carbide of an example 5 are average pore size equivalent to the nature porous body of silicon carbide of examples 1-4, porosity, and reinforcement, it turns out that thermal conductivity is low. That is, it originates in the nature porous body of silicon carbide of an example 5 containing the cordierite which is Mg-aluminum silicate, and it is thought that the thermal conductivity fell. Therefore, it became clear that it is possible to control suitably the pore properties (average pore size, porosity, etc.) of the nature porous body of silicon carbide obtained, mechanical properties (reinforcement etc.), and thermal properties (thermal conductivity etc.) according to an application by adjusting the ingredient to be used and its presentation.

[0076] Moreover, the contact angle of a silicon carbide particle and metal silicon is an acute angle, and the nature porous body of silicon carbide concerning this invention of examples 1-3 has a large touch area, as shown in drawing 5 -7. Furthermore, pore is formed of the gap of domains and it was able to check that pore was major-diameter-sized as compared with the case where the contact angle of a silicon carbide particle and metal silicon as shown in drawing 8 is an obtuse angle.

[0077]

[Effect of the Invention] As explained above, though the fireproof particle like a silicon carbide particle is included, since it can be made to sinter with a comparatively low burning temperature at the time of the manufacture, the nature porous body of silicon carbide and honeycomb structure object of this invention can improve [ yield's ] while holding down a manufacturing cost, and can be offered cheaply. Moreover, since it has the predetermined fine structure, are the nature porous body of silicon carbide which has high porosity, high temperature conductivity, and the property of high intensity, for example, when it is used for DPF, it sets. Even if it burns the particulate deposited for filter playback, since it is a porous honeycomb structure object further, by not producing local generation of heat which damages a filter It can be suitably used also under high SV conditions as a filter, catalyst support, etc. for motor exhaust purification.

[0078] Furthermore, the manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide of this invention can manufacture cheaply the nature porous body of silicon carbide by which it is high porosity and high temperature conductivity, and the improvement in on the strength was made according to a predetermined process and predetermined conditions.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

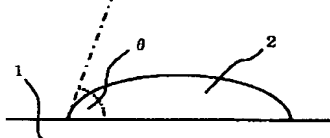
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

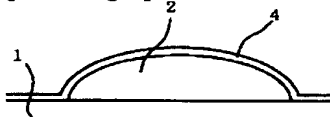
DRAWINGS

---

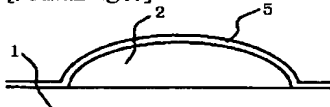
[Drawing 1]



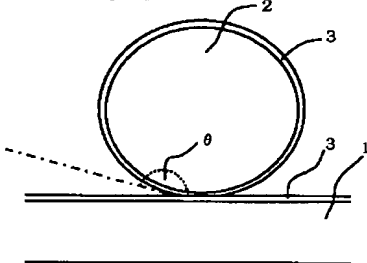
[Drawing 2]



[Drawing 3]



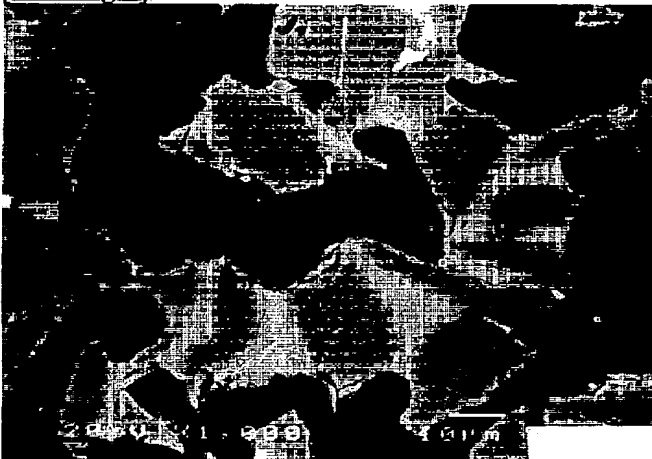
[Drawing 4]



[Drawing 5]



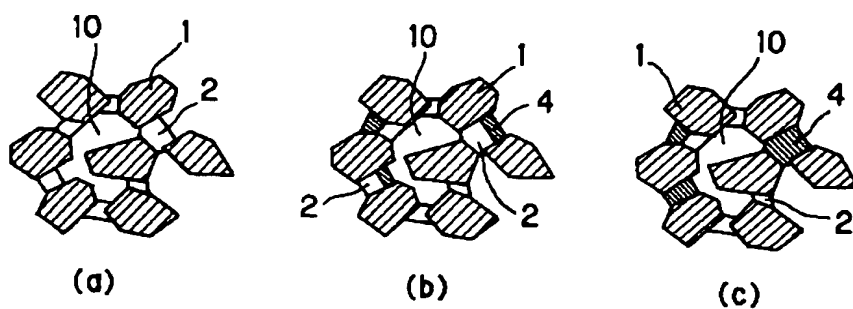
[Drawing 6]



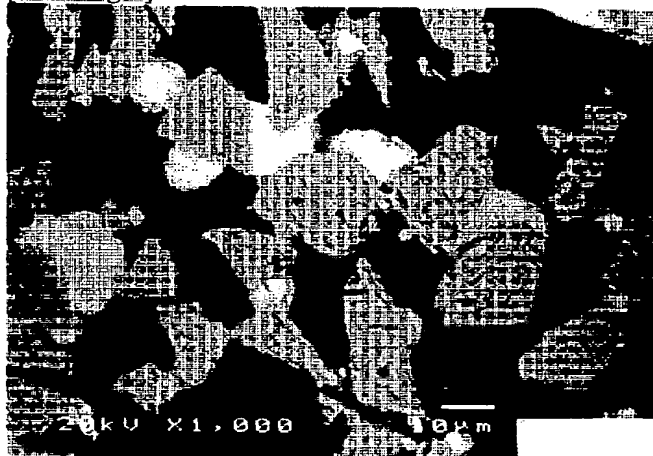
[Drawing 7]



[Drawing 9]



[Drawing 8]



[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-356383

(P2002-356383A)

(43) 公開日 平成14年12月13日 (2002. 12. 13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト*(参考)	
C 0 4 B 38/00	3 0 4	C 0 4 B 38/00	3 0 4 Z	4 D 0 1 9
	3 0 3		3 0 3 Z	4 D 0 4 8
B 0 1 D 39/00		B 0 1 D 39/00	B	4 G 0 0 1
39/20		39/20	D	4 G 0 1 9
53/86		B 0 1 J 27/224	A	4 G 0 6 9
審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 12 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2002-61989(P2002-61989)

(22) 出願日 平成14年3月7日(2002. 3. 7)

(31) 優先権主張番号 特願2001-102008(P2001-102008)

(32) 優先日 平成13年3月30日(2001. 3. 30)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004064  
日本碍子株式会社  
愛知県名古屋市中区瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 富田 崇弘  
愛知県名古屋市中区瑞穂区須田町2番56号 日  
本碍子株式会社内

(72) 発明者 田淵 雄一郎  
愛知県名古屋市中区瑞穂区須田町2番56号 日  
本碍子株式会社内

(74) 代理人 100088616  
弁理士 渡邊 一平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化珪素質多孔体及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 安価に製造できるとともに高気孔率、高熱伝導率であり、且つ、強度向上のなされた炭化珪素質多孔体とその製造方法を提供する。

【解決手段】 骨材となる炭化珪素粒子と、金属珪素とを含む炭化珪素質多孔体である。炭化珪素質多孔体の平均気孔径が、炭化珪素粒子の平均粒子径の0. 25倍以上である。この炭化珪素質多孔体は、炭化珪素粒子原料に、金属珪素と有機バインダーを添加し混合及び混練して得られた坯土を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダーを除去した後、減圧雰囲気下で本焼成することにより製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 骨材となる炭化珪素粒子と、金属珪素とを含む炭化珪素質多孔体であって、該炭化珪素質多孔体の平均気孔径が、該炭化珪素粒子の平均粒子径の 0.25 倍以上であることを特徴とする炭化珪素質多孔体。

【請求項 2】 骨材となる炭化珪素粒子と、金属珪素とを含む炭化珪素質多孔体であって、該炭化珪素粒子と該金属珪素との接触角が鋭角であることを特徴とする炭化珪素質多孔体。

【請求項 3】 骨材となる炭化珪素粒子と、金属珪素とを含む炭化珪素質多孔体であって、一の該金属珪素に対して、四以上の該炭化珪素粒子が接触することにより形成された多数の二次組織粒子が相互に結合することにより、多孔質構造が形成されていることを特徴とする炭化珪素質多孔体。

【請求項 4】 一の該二次組織粒子に含まれる該炭化珪素粒子の個数が、該炭化珪素質多孔体に含まれる該炭化珪素粒子の個数の 30% 以上である請求項 3 に記載の炭化珪素質多孔体。

【請求項 5】 骨材となる炭化珪素粒子と、金属珪素とを含む炭化珪素質多孔体であって、該炭化珪素粒子と該金属珪素との界面面積が、該界面面積と、該金属珪素の表面積とを合わせた面積の 50% 以上であることを特徴とする炭化珪素質多孔体。

【請求項 6】 該炭化珪素粒子及び／又は該金属珪素の表面又は周辺に、非晶質又は結晶質の珪酸塩化合物相を有する請求項 1～5 のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体。

【請求項 7】 該炭化珪素粒子どうしが、該金属珪素及び／又は該珪酸塩化合物相により結合している請求項 6 に記載の炭化珪素質多孔体。

【請求項 8】 該珪酸塩化合物相は、珪素以外的一种以上の金属元素と二酸化珪素とを含むものであり、一種以上の該金属元素と、該二酸化珪素との共融点が 1200～1600℃である請求項 6 又は 7 に記載の炭化珪素質多孔体。

【請求項 9】 該珪酸塩化合物相は、珪素以外的一种以上の金属元素と二酸化珪素とを含むものであり、一種以上の該金属元素の、該炭化珪素粒子と該金属珪素との合計に対する含有率が 0.1～10 質量%である請求項 6～8 のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体。

【請求項 10】 一種以上の該金属元素のうち、少なくとも一種がアルカリ土類金属元素である請求項 8 又は 9 に記載の炭化珪素質多孔体。

【請求項 11】 一種以上の該金属元素として、アルカリ土類金属元素以外の金属元素を更に含有する請求項 10 に記載の炭化珪素質多孔体。

【請求項 12】 該アルカリ土類金属元素がカルシウム、及び／又はストロンチウムである請求項 10 又は 1

1 に記載の炭化珪素質多孔体。

【請求項 13】 該金属珪素の、該炭化珪素粒子と該金属珪素との合計に対する含有率が 5～50 質量%である請求項 1～12 のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体。

【請求項 14】 請求項 1～13 のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体により構成されることを特徴とするハニカム構造体。

【請求項 15】 炭化珪素粒子原料に、金属珪素と有機バインダーを添加し混合及び混練して得られた坯土を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼して該成形体中の該有機バインダーを除去した後、減圧雰囲気下で本焼成することを特徴とする炭化珪素質多孔体の製造方法。

【請求項 16】 炭化珪素粒子原料に、金属珪素と有機バインダーを添加し混合及び混練して得られた坯土を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼して該成形体中の該有機バインダーを除去した後、水素を含有する還元雰囲気下で本焼成することを特徴とする炭化珪素質多孔体の製造方法。

【請求項 17】 炭化珪素粒子原料に、金属元素又は該金属元素を含む化合物、金属珪素、及び有機バインダーを添加し、混合及び混練して得られた坯土を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼して該成形体中の該有機バインダーを除去した後、非酸化雰囲気下で本焼成することを特徴とする炭化珪素質多孔体の製造方法。

【請求項 18】 二酸化珪素との共融点が 1200～1600℃である該金属元素を用いる請求項 17 に記載の炭化珪素質多孔体の製造方法。

【請求項 19】 該金属元素としてアルカリ土類金属元素を用いる請求項 17 又は 18 に記載の炭化珪素質多孔体の製造方法。

【請求項 20】 該アルカリ土類金属元素としてカルシウム、及び／又はストロンチウムを用いる請求項 19 に記載の炭化珪素質多孔体の製造方法。

【請求項 21】 該金属元素を含む化合物としてフッ化物、炭化物、塩化物、珪化物、炭酸塩、水酸化物、酸化物、無機酸塩、有機酸塩からなる群より選択される少なくとも一種を用いる請求項 17～20 のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体の製造方法。

【請求項 22】 該無機酸塩として珪酸塩を用いる請求項 21 に記載の炭化珪素質多孔体の製造方法。

【請求項 23】 該坯土をハニカム形状に成形する請求項 15～22 のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体の製造方法。

【請求項 24】 1300～1600℃の温度範囲で本焼成する請求項 15～23 のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自動車排気ガス

浄化用のフィルターや触媒担体等に使用される炭化珪素質多孔体、及びその製造方法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】 ディーゼルエンジン排気ガスのような含塵流体中に含まれる粒子状物質を捕集除去するためのフィルター、又は排気ガス中の有害物質を浄化する触媒成分を担持するための触媒担体として、多孔質のハニカム構造体が広く使用されている。また、このようなハニカム構造体の構成材料として、炭化珪素(SiC)粒子のような耐火性粒子を使用することが知られている。

【0003】 具体的な関連技術として、例えば特開平6-182228号公報には、所定の比表面積と不純物含有量を有する炭化珪素粉末を出発原料とし、これを所望の形状に成形、乾燥後、1600~2200℃の温度範囲で焼成して得られるハニカム構造の多孔質炭化珪素質触媒担体が開示されている。

【0004】 また、特開平10-310474号公報には、所定量のCa又はCa化合物を含有し、高温アルカリガス雰囲気中に耐久性を示すSiC-Si複合セラミックス材が開示されている。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 前記特開平6-182228号公報に示される、炭化珪素粉末自体の再結晶反応による焼結形態(ネッキング)では、炭化珪素粒子表面から炭化珪素成分が蒸発し、これが粒子間の接触部(ネック部)に凝縮することで、ネック部が成長し結合状態が得られるが、炭化珪素を蒸発させるには、非常に高い焼成温度が必要であるため、これがコスト高を招き、且つ、熱膨張率の高い材料を高温焼成しなければならないために、焼成歩留まりが低下するという問題があった。

【0006】 また、特開平10-310474号公報に示されるSiC-Si複合セラミックス材を製造するにあたって、1800~2000℃といった高温で焼成する必要がある。更に、このSiC-Si複合セラミックス材は、主になるつぼ等の焼成容器として用いられる緻密な材料であるために、多孔質フィルター用の材料としては採用することはできない。

【0007】 上記問題点を解消すべく、本発明者らは特願2001-32699明細書において、骨材である耐火性粒子、特に炭化珪素と金属珪素を含む多孔質ハニカム構造体、及びその製造方法を提示している。当該出願においては、比較的低い焼成温度で安価に製造できるとともに、熱伝導率が高く、十分に多孔質かつ高比表面積であるハニカム構造体が提示されている。

【0008】 ただし、特願2001-32699明細書において示された製造方法であっても、場合によっては問題を生ずることも想定される。図4は、従来の炭化珪素質多孔体の微細構造における炭化珪素粒子と金属珪素との接触状態を説明する模式図であり、炭化珪素粒子

1上に金属珪素2が接触し、両者の表面が酸化皮膜3により覆われた状態を示している。なお、ここでいう酸化皮膜3とはSiO<sub>2</sub>等である。前記製造方法に従って焼成を行うと、熔融した金属珪素2と炭化珪素粒子1との濡れ性が良好ではない場合があり、得られる炭化珪素質多孔体においては、炭化珪素粒子1上の酸化皮膜3と金属珪素2上の酸化皮膜3との接触角θは鈍角となっている。即ち、金属珪素2が炭化珪素粒子1に対してはじかれたような組織構造を有しており、両者の接触面積が小さくなっている場合がある。

【0009】 このように、前述の接触面積が小さくなっている場合には、炭化珪素質多孔体自体の強度が低下してしまい、また、熱伝導のパスも細いために熱伝導率も低下してしまうといった問題が生ずることが想定される。

【0010】 一方、製造される炭化珪素質多孔体の気孔径は、骨材である炭化珪素粒子の粒子径に依存する。即ち、気孔径が大きい炭化珪素質多孔体を得るためには、より大きな粒子径を有する炭化珪素粒子を使用することが一般的である。しかし、粒子径の大きい炭化珪素粒子を用いると、成形が困難となる場合がある。また、ハニカム形状等に押出成形する場合においては、成形用の口金の磨耗も顕著となるために、製造コスト増加等の問題が生ずる恐れもある。即ち、炭化珪素粒子の粒子径を選択することによって、炭化珪素質多孔体の気孔率を制御し、気孔径を大径化する方法には、技術的、製造コスト的な限界がある。

【0011】 本発明は、このような従来技術の有する問題点を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、安価に製造できるとともに高気孔率、高熱伝導率であり、且つ、強度向上のなされた炭化珪素質多孔体とその製造方法を提供することにある。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明によれば、骨材となる炭化珪素粒子と、金属珪素とを含む炭化珪素質多孔体であって、該炭化珪素質多孔体の平均気孔径が、該炭化珪素粒子の平均粒子径の0.25倍以上であることを特徴とする炭化珪素質多孔体が提供される。

【0013】 一方、本発明によれば、骨材となる炭化珪素粒子と、金属珪素とを含む炭化珪素質多孔体であって、該炭化珪素粒子と該金属珪素との接触角が鋭角であることを特徴とする炭化珪素質多孔体が提供される。

【0014】 また、本発明によれば、骨材となる炭化珪素粒子と、金属珪素とを含む炭化珪素質多孔体であって、一の該金属珪素に対して、四以上の該炭化珪素粒子が接触することにより形成された多数の二次組織粒子が相互に結合することにより、多孔質構造が形成されていることを特徴とする炭化珪素質多孔体が提供される。なお、本発明においては、一の二次組織粒子に含まれる炭化珪素粒子の個数が、炭化珪素質多孔体に含まれる炭化

珪素粒子の個数の30%以上であることが好ましい。

【0015】 更に、本発明によれば、骨材となる炭化珪素粒子と、金属珪素とを含む炭化珪素質多孔体であって、該炭化珪素粒子と該金属珪素との界面面積が、該界面面積と、該金属珪素の表面積とを合わせた面積の50%以上であることを特徴とする炭化珪素質多孔体が提供される。

【0016】 本発明においては、炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面又は周辺に、非晶質又は結晶質の珪酸塩化合物相を有することが好ましく、炭化珪素粒子どうしが、金属珪素及び／又は珪酸塩化合物相により結合していることが好ましい。また、珪酸塩化合物相は、珪素以外的一种以上の金属元素と二酸化珪素とを含むものであり、一種以上の金属元素と二酸化珪素との共融点が1200～1600℃であることが好ましく、更に、一種以上の金属元素の、炭化珪素粒子と金属珪素との合計に対する含有率が0.1～10質量%であることが好ましい。

【0017】 更に、本発明においては、一種以上の金属元素のうち、少なくとも一種がアルカリ土類金属元素であることが好ましく、一種以上の金属元素として、アルカリ土類金属元素以外の金属元素を更に含有することが好ましい。また、アルカリ土類金属元素がカルシウム、及び／又はストロンチウムであることが好ましい。なお、本発明においては、金属珪素の、炭化珪素粒子と金属珪素との合計に対する含有率が5～50質量%であることが好ましい。

【0018】 また、本発明によれば、上記いずれかの炭化珪素質多孔体により構成されることを特徴とするハニカム構造体が提供される。

【0019】 一方、本発明によれば、炭化珪素粒子原料に、金属珪素と有機バインダーを添加し混合及び混練して得られた坯土を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼して該成形体中の有機バインダーを除去した後、減圧雰囲気下で本焼成することを特徴とする炭化珪素質多孔体の製造方法が提供される。

【0020】 また、本発明によれば、炭化珪素粒子原料に、金属珪素と有機バインダーを添加し混合及び混練して得られた坯土を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼して該成形体中の有機バインダーを除去した後、水素を含有する還元雰囲気下で本焼成することを特徴とする炭化珪素質多孔体の製造方法が提供される。

【0021】 本発明によれば、炭化珪素粒子原料に、金属元素又は該金属元素を含む化合物、金属珪素、及び、有機バインダーを添加し、混合及び混練して得られた坯土を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼して該成形体中の有機バインダーを除去した後、非酸化雰囲気下で本焼成することを特徴とする炭化珪素質多孔体の製造方法が提供される。

【0022】 本発明においては、二酸化珪素との共融

点が1200～1600℃である金属元素を用いることが好ましく、また、金属元素としてアルカリ土類金属元素を用いることが好ましい。更には、アルカリ土類金属元素としてカルシウム、及び／又はストロンチウムを用いることが好ましく、金属元素を含む化合物としてフッ化物、炭化物、塩化物、珪化物、炭酸塩、水酸化物、酸化物、無機酸塩、有機酸塩からなる群より選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。なお、無機酸塩として珪酸塩を用いることが好ましい。

【0023】 本発明においては、坯土をハニカム形状に成形することが好ましく、1300～1600℃の温度範囲で本焼成することが好ましい。

【0024】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜、設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

【0025】 本発明の炭化珪素質多孔体は、骨材となる炭化珪素粒子と、金属珪素とを含んでいるので、その製造時において比較的低い焼成温度で焼結することができ、製造コストを抑えるとともに歩留まりを向上させることができる。また、耐火性粒子である炭化珪素粒子の結合に金属珪素を利用したことにより、高い熱伝導率を有するので、例えばDPF（ディーゼル パティキュレート フィルター）に使用した場合において、フィルター再生のために堆積したパティキュレートを燃焼させても、フィルターを損傷させるような局所的な温度上昇が生じない。

【0026】 また、本発明の炭化珪素質多孔体は、その平均気孔径（以下、単に「気孔径」と記す。）が、当該炭化珪素質多孔体の構成要素の一つである炭化珪素粒子の平均粒子径（以下、単に「粒子径」と記す。）の0.25倍以上であることが必要であり、0.40倍以上であることが好ましく、0.50倍以上であることが更に好ましい。気孔径の大きさを当該数値に規定することにより、より高気孔率、高熱伝導率等の特性を有する炭化珪素質多孔体とすることが可能である。

【0027】 なお、気孔径が炭化珪素粒子の粒子径の0.25倍未満である場合、ある程度大きな気孔径を得ようとする、用いる炭化珪素粒子の粒径が大きくなるため、成形性が不良となることがある。例えば、ハニカム形状等に押出成形する際に用いる口金の磨耗が顕著となることがあるために好ましくない。

【0028】 ここで、本発明においては、前記数値の上限は特に限定されるものではなく、同一サイズの気孔径であれば、炭化珪素粒子の粒子径は小さいほど好ましい。ただし、実質的な製造条件等を考慮すれば、概ね5.0倍未満であれば良い。なお、前述のような構造的特徴を有する本発明に係る炭化珪素質多孔体の製造方法に

については後述する。

【0029】 本発明の炭化珪素質多孔体は、炭化珪素粒子と金属珪素との接触角が鋭角であることを特徴としている。図1は、本発明の炭化珪素質多孔体の微細構造における炭化珪素粒子と金属珪素との接触状態の一例を説明する模式図であり、炭化珪素粒子1上に金属珪素2が接触した状態を示している。即ち、本発明の炭化珪素質多孔体においては、炭化珪素粒子1と金属珪素2との接触角 $\theta$ が鋭角であり、溶融した金属珪素2と炭化珪素粒子1との濡れ性が改善されている。従って、本発明の炭化珪素質多孔体は、両者の接触面積が大きくなっているために、より高強度、高熱伝導率等の特性を有する。なお、このような構造的特徴を有する本発明に係る炭化珪素質多孔体の製造方法については後述する。

【0030】 ここで「接触角」とは、通常、固体と液体との接触によって形成される角度を示すために用いられている語であるが、本発明においては、どちらも固体である場合に用いるものとする。即ち、炭化珪素粒子と金属珪素との接触点で金属珪素に引いた接線と、炭化珪素粒子の表面のなす角度のうち、金属珪素を含む角度 $\theta$ のことを「接触角」というものとする。なお、図4に示すような従来の炭化珪素質多孔体の微細構造の場合には、炭化珪素粒子1上の酸化皮膜3と、金属珪素2上の酸化皮膜3との接触点で、金属珪素に引いた接線と、炭化珪素粒子1上の酸化皮膜3表面のなす角度のうち、金属珪素を含む角度 $\theta$ のことを「接触角」というものとする。

【0031】 本発明の炭化珪素質多孔体は、一の金属珪素に対して、四以上の炭化珪素粒子が接触することにより形成された多数の二次組織粒子（以下、「ドメイン」と記す。）が相互に結合することにより、多孔質構造が形成されていることを特徴としている。即ち、ドメイン同士が相互に連結して多孔質構造を形成するために結合部分が太くなり、高強度、高熱伝導率等の特性を有する。

【0032】 また、例えばDPFに使用した場合においても局所的な温度上昇が生じ難く、耐熱衝撃性にも優れている。また、ドメイン同士の隙間によって気孔が形成されるために、炭化珪素粒子と金属珪素との接触角が鈍角である場合に比して気孔が大径化されており、フィルターとして使用するに際して圧力損失を低くすることができる。

【0033】 更に、本発明において気孔径はドメインの大きさに依存する。即ち、用いる炭化珪素粒子の粒子径によって気孔径を制御する必要がなく、比較的小さな粒子径を有する炭化珪素粒子を使用しても、気孔が大径化することが可能である。従って、ハニカム形状等に押出成形する場合であっても、成形性が良好であり、口金の磨耗等の不具合も抑制されるために、製造歩留まりの向上や設備コストの低減が可能である。なお、前述よう

な構造的特徴を有する本発明に係る炭化珪素質多孔体の製造方法については後述する。

【0034】 更に、本発明においては、一の二次組織粒子に含まれる炭化珪素粒子の個数が、炭化珪素質多孔体に含まれる炭化珪素粒子の個数の30%以上であることが好ましい。30%未満である場合には、炭化珪素粒子と金属珪素との接触面積の拡大効果が不十分であり、強度や熱伝導率等の顕著な向上が認められないために好ましくない。

【0035】 なお、より高気孔率、高熱伝導率等の特性が付与されるためには、35%以上であることが更に好ましく、40%以上であることが特に好ましい。また、本発明においては前記数値の上限は特に限定されるものではなく、全ての炭化珪素粒子が二次組織粒子に含まれることが好ましい。ただし、実質的な製造条件等を考慮すれば、概ね90%未満であれば良い。

【0036】 一方、本発明によれば、炭化珪素粒子と金属珪素との界面面積が、界面面積と金属珪素の表面積とを合わせた面積の50%以上である必要があり、65%以上であることが好ましく、80%以上であることが更に好ましい。界面面積を当該数値割合に規定することにより、より高気孔率、高熱伝導率等の特性を有する炭化珪素質多孔体とすることが可能である。なお、前記数値が50%未満である場合には、炭化珪素粒子と金属珪素との接触面積の拡大効果が不十分であり、強度や熱伝導率等の顕著な向上が認められないために好ましくない。

【0037】 ここで、本発明においては、前記数値の上限は特に限定されるものではなく、炭化珪素粒子と金属珪素との界面面積が、界面面積と金属珪素の表面積とを合わせた面積の95%以上であることが好ましい。ただし、実質的な製造条件等を考慮すれば、概ね90%未満であれば良い。なお、前述のような構造的特徴を有する本発明に係る炭化珪素質多孔体の製造方法については後述する。

【0038】 なお、本発明でいう、炭化珪素粒子と金属珪素との界面面積と金属珪素の表面積を合わせた面積に対する、炭化珪素粒子と金属珪素との界面面積の割合（以下、単に「界面面積の割合」という。）は、以下の方法によって算出する。まず、対象となる炭化珪素質多孔体を樹脂に埋め込み、研磨して、内部断面を得る。これを走査型電子顕微鏡により観察し、その観察写真の画像解析を行う。得られた解析写真をもとにして、炭化珪素粒子と金属珪素との界面曲線と、金属珪素表面の曲線の長さを測定し、界面曲線の長さとの和に対する、界面曲線の長さの割合を、界面面積の割合とする。

【0039】 本発明においては、炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面又は周辺に、非晶質又は結晶質の珪酸塩化合物相を有することが好ましい。図2は、本発明

の炭化珪素質多孔体の微細構造における炭化珪素粒子と金属珪素との接触状態の別の例を説明する模式図であり、炭化珪素粒子1と金属珪素2の表面が、珪酸塩化合物相4により被覆された状態を示している。添加した金属元素の作用により、炭化珪素および金属元素表面の酸化膜は濡れ性に悪影響を及ぼさないような珪酸塩化合物相4を生成する。その結果、珪酸塩化合物相4は炭化珪素粒子1と金属珪素2との濡れ性を改善する効果を示すために、両者の接触面積が拡大される。なお、珪酸塩化合物相4の含有量が増加するに従い、炭化珪素質多孔体の熱伝導率は低下する。即ち、本発明の炭化珪素質多孔体は、珪酸塩化合物相の含有量により所望の熱伝導率を示すものであり、この含有量は適宜調整可能である。従って、本発明の炭化珪素質多孔体は、より高気孔率、高強度であるとともに、その熱伝導率をはじめとする熱的特性が任意に調整され得るものである。

【0040】 本発明においては、炭化珪素粒子どうしが、金属珪素及び／又は珪酸塩化合物相により結合していることが好ましい。図9は、本発明の炭化珪素質多孔体の微細構造を説明する模式図であり、炭化珪素粒子1どうしが金属珪素2や珪酸塩化合物相4によって相互に結合し、気孔10を形成した状態を示している。即ち、本実施形態の炭化珪素質多孔体は、炭化珪素粒子1どうしが金属珪素2により結合している状態（図9

(a)）、炭化珪素粒子1どうしが金属珪素2、又は金属珪素2と珪酸塩化合物相4により結合している状態

（図9（b））、炭化珪素粒子1どうしが金属珪素2、炭化珪素粒子1と珪酸塩化合物相4、珪酸塩化合物相4により結合している状態（図9（c））のいずれの状態であってもよい。これらのような微細構造とすることにより、本発明の炭化珪素質多孔体は高気孔率、高強度であるとともに、その熱伝導率をはじめとする熱的特性が任意に調整され得る。なお、図9（a）～（c）において示した微細構造は例示であって、本発明はこれらの例示に限定されるものではなく、例えば、炭化珪素粒子どうしが結合しておらず、単独の炭化珪素粒子に金属珪素及び／又は珪酸塩化合物相が付着した状態の箇所が部分的に含まれていてもよい。

【0041】 更に、本発明においては、珪酸塩化合物相、珪素以外の一種以上の金属元素と二酸化珪素を含むものであり、一種以上の金属元素と二酸化珪素との共融点が1200～1600℃であることが、より効果的な濡れ性改善を図るために好ましい。1200℃未満である場合には、 $MO-(M_1O-, M_2O-, \dots) SiO_2$ 系（M、 $M_1$ 、 $M_2$ 、…は一種以上の金属元素を示す。）の融液が金属珪素が溶融する焼成温度付近で残存せず、焼成時に前述の濡れ性の改善、及び接触面積拡大効果が発現し難いために好ましくない。一方、1600℃超である場合には、焼成時にMO（ $M_1O$ 、 $M_2O$ 、…）と $SiO_2$ との反応が十分に進まず、前述の濡れ性

の改善、及び、接触面積拡大効果が発現し難いために好ましくない。

【0042】 また、本発明においては、前述の一種以上の金属元素の、炭化珪素粒子と金属珪素との合計に対する含有率が0.1～10質量%であることが好ましく、0.2～7質量%であることが更に好ましく、0.3～5質量%であることが特に好ましい。一種以上の金属元素の含有率を前記数値範囲とすることにより、炭化珪素粒子と金属珪素との濡れ性が改善されるという効果を示すこととなる。なお、0.1質量%未満である場合には、金属元素の効果が発揮されず、また、10質量%超である場合には、生成する珪酸塩化合物相の量が多くなりすぎであり、熱膨張率が著しく増大する場合もあるために好ましくない。

【0043】 本発明においては、前記一種以上の金属元素のうち、少なくとも一種がアルカリ土類金属元素であることが好ましく、一種以上の金属元素として、アルカリ土類金属元素以外の金属元素を更に含有することが好ましい。このことにより、炭化珪素粒子と金属珪素との濡れ性が効果的に改善され、より、高気孔率である等の特性を有する炭化珪素質多孔体とすることが可能である。

【0044】 なお、アルカリ土類金属元素以外の金属元素としては、アルカリ土類金属と3成分以上の系を形成するとともに、この系の共融点が1200～1600℃となるものであればよく、具体例としてAl、Ti、Fe等を挙げることができる。更に、3成分以上の系の具体例としてMg-Al-Si、Sr-Al-Si、Ba-Al-Si、Ca-Al-Si、又はCa-Mg-Si系等を挙げることができる。また、安価で入手容易であるとともに、濡れ性改善等の観点からは、前記アルカリ土類金属元素がカルシウム、及び／又はストロンチウムであることが好ましい。

【0045】 更に、本発明においては、金属珪素の、炭化珪素粒子と金属珪素との合計に対する含有率が5～50質量%であることが好ましい。金属珪素の含有率を前記数値範囲内とすることにより、金属珪素を含まない従前の炭化珪素質多孔体に比して、低温で焼成することができ、また、高気孔率、高熱伝導率等の特性が付与される。なお、5質量%未満である場合には、金属珪素の結合材としての性質が十分に発揮されず、隣接する炭化珪素粒子同士の金属珪素による結合が不十分となり、熱伝導率が低下するだけでなく、例えば、ハニカム構造のような薄壁の構造体を作製した場合、この構造を維持し得る強度を持たせることが困難となるために好ましくない。また、50質量%超である場合には、適切に炭化珪素粒子同士を結合し得る以上に金属珪素が存在することに起因して、得られる炭化珪素質多孔体が焼結により過度に収縮してしまい、気孔率低下、気孔径縮小等の弊害が発生する場合もあるために好ましくない。

【0046】 一方、本発明に係るハニカム構造体は、上述してきた本発明の炭化珪素質多孔体から構成されていることを特徴としている。当該ハニカム構造体は、その構成材料である炭化珪素質多孔体の特性を反映し、優れた耐酸化性、耐酸性、耐パティキュレート反応性、耐熱衝撃性を有している。更に、本発明のハニカム構造体は多孔質構造であるために、ディーゼルエンジンから排出されるパティキュレートを捕集除去するためのDPFや、触媒担体等として高SV条件下で使用できる。

【0047】 次に、本発明の炭化珪素質多孔体の製造方法について説明する。本発明の炭化珪素質多孔体を製造するにあたっては、まず、炭化珪素粒子原料に金属珪素と有機バインダーとを添加して混合して調合粉を得る。または、形状をハニカム構造体とする場合には、炭化珪素粒子原料に金属珪素と有機バインダーとを添加して混合及び混練し、成形用の坏土を得る。なお、炭化珪素粒子や金属珪素に用いる原料には、Fe、Alなどの微量の不純物を含有するケースがあるが、そのまま使用しても良く、薬品洗浄などの化学的な処理を施して精製したものを用いてもよい。また、ハニカム構造体をフィルターとして使用する場合には、気孔率を高める目的で、坏土の調合時に造孔剤を添加してもよい。

【0048】 前記調合粉、又は坏土をハニカム形状等をはじめとする所定の形状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダーを除去（脱脂）した後、不活性ガスの減圧雰囲気下で本焼成を行うことにより、所定の形状を有する炭化珪素質多孔体を製造する。即ち、本発明によれば減圧雰囲気下において焼成を行うために、図1に示すように、炭化珪素粒子1や金属珪素2の表面にあった $\text{SiO}_2$ 等の酸化皮膜が揮発及び除去された炭化珪素質多孔体を得ることができる。

【0049】 酸化皮膜は、炭化珪素粒子と金属珪素との濡れ性が低下する原因となるため、これを揮発・除去することによって、炭化珪素粒子と金属珪素との接触面積を増加させることが可能である。従って、強度や熱伝導率が向上した炭化珪素質多孔体を製造することができる。

【0050】 なお、前述の減圧雰囲気とは、焼成することによって $\text{SiO}_2$ 等の酸化皮膜が揮発・除去できる程度の減圧雰囲気であればよい。具体的には、0.1～10hPaが好ましく、0.5～5hPaが更に好ましい。0.1hPa未満とすることは設備コスト的に困難であり、10hPa超とすると、酸化皮膜の揮発が不十分となるために好ましくない。また、非酸化性雰囲気とするための不活性ガス種についても特に限定されるものではないが、入手・取り扱い容易性等の観点から、Arを用いることが好ましい。

【0051】 次に、本発明に係る炭化珪素質多孔体の製造方法の別の実施形態を説明する。即ち、前記調合粉、又は坏土をハニカム形状等をはじめとする所定の形

状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダーを除去（脱脂）した後、水素を含有する還元雰囲気下で本焼成することによって、所定の形状を有する炭化珪素質多孔体を製造する。

【0052】 図3は、本発明の炭化珪素質多孔体の微細構造における炭化珪素粒子と金属珪素との接触状態の更に別の例を説明する模式図であり、炭化珪素粒子1や金属珪素2の表面にあった $\text{SiO}_2$ 等の酸化皮膜を還元的に除去、即ち、 $\text{SiO}_2$ をSiに還元して新たな金属珪素（被還元金属珪素5）とする。従って、炭化珪素粒子1と金属珪素2との濡れ性が改善されるために、炭化珪素粒子1と金属珪素2との接触面積が増加し、強度や熱伝導率が向上した炭化珪素質多孔体を製造することができる。

【0053】 なお、本発明において、焼成時の水素含有率は特に限定されるものではないが、焼成することによって $\text{SiO}_2$ 等の酸化皮膜が還元的に除去できる程度の水素含有率であればよい。具体的には、0.5～10体積%が好ましく、1～4体積%が更に好ましい。0.5体積%未満では、酸化皮膜の還元的な除去が不十分であり、10体積%超とすることは、水素ガスの取り扱いが困難となるために好ましくない。

【0054】 また、本発明に係る炭化珪素質多孔体の製造方法の更に別の実施形態を説明する。即ち、炭化珪素粒子原料に金属珪素と有機バインダーとともに、金属元素又はその金属元素を含む化合物を添加して混合して調合粉を得る。この調合粉又は坏土を、ハニカム形状等をはじめとする所定の形状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダーを除去（脱脂）した後、非酸化雰囲気下で本焼成することによって、所定の形状を有する炭化珪素質多孔体を製造する。

【0055】 即ち、本発明によれば、炭化珪素粒子等の原料に金属元素、又はその金属元素を含む化合物を添加するために、酸化皮膜の組成と状態が変化する。従って、図3に示すように、炭化珪素粒子1と金属珪素2の表面は珪酸塩化合物相4によって被覆されるために、炭化珪素粒子1と金属珪素2との濡れ性が改善され、強度や熱伝導率が向上した炭化珪素質多孔体を製造することができる。

【0056】 ここで、本発明において炭化珪素粒子等の原料に金属元素、又はその金属元素を含む化合物を添加した場合の効果について説明する。炭化珪素粒子等の表面にある酸化皮膜は、焼成時に炭化珪素粒子と金属珪素の界面からそれぞれの表面に移動する。このとき、酸化皮膜、即ち $\text{SiO}_2$ は金属元素と反応して $\text{MO}$ （ $\text{M}_1\text{O}$ 、 $\text{M}_2\text{O}$ 、…） $\text{SiO}_2$ 系（ $\text{M}$ 、 $\text{M}_1$ 、 $\text{M}_2$ 、…は一種以上の金属元素を示す。）の化合物を形成し、 $\text{SiO}_2$ とは異なる相として結晶質、又はガラス状態（非晶質）で固定化される。その結果、炭化珪素粒子と金属珪素との濡れ性が向上することとなる。

【0057】 なお、前記金属元素は、 $\text{SiO}_2$ との共融点が $1200\sim 1600^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $1300\sim 1550^\circ\text{C}$ であることが更に好ましく、 $1350\sim 1500^\circ\text{C}$ であることが特に好ましい。 $1200^\circ\text{C}$ 未満である場合には、 $\text{MO}$  ( $\text{M}_1\text{O}$ 、 $\text{M}_2\text{O}$ 、…)  $\text{SiO}_2$ 系の融液が金属珪素が溶融する焼成温度付近で残存せず、焼成時に前述の濡れ性の改善、及び接触面積拡大効果が発現し難いために好ましくない。一方、 $1600^\circ\text{C}$ 超である場合には、焼成時に $\text{MO}$  ( $\text{M}_1\text{O}$ 、 $\text{M}_2\text{O}$ 、…) と  $\text{SiO}_2$ との反応が十分に進まず、前述の濡れ性の改善、及び接触面積拡大効果が発現し難いために好ましくない。

【0058】 金属元素、金属元素を含む化合物の形態については特に限定されるものではなく、粉末でも溶液でもよい。更に、当該金属元素としては、アルカリ土類金属元素を用いることが好ましく、アルカリ土類金属元素としては、特にカルシウム、及び／又はストロンチウムを用いることが、更なる濡れ性の改善、及び、接触面積拡大効果の発揮を図るために好ましい。また、カルシウムは取り扱いや入手が容易である点においても好ましい。

【0059】 金属元素を含む化合物としては、金属元素のフッ化物、炭化物、塩化物、珪化物、炭酸塩、水酸化物、酸化物、無機酸塩、有機酸塩を単独で、又はこれらの混合物を用いることができる。更に、前述の無機酸塩としては珪酸塩、具体的にはコーディエライト ( $\text{Mg}-\text{Al}$ 珪酸塩)、アノーサイト ( $\text{Ca}-\text{Al}$ 珪酸塩)を用いることが好ましい。これらの化合物は安価で入手が容易であるとともに、得られる炭化珪素質多孔体を、より高気孔率、高強度とし、且つ、その熱伝導率をはじめとする熱的特性を任意に調整することができるために好ましい。なお、大気中で安定であるとともに、焼成過程で有毒ガス等が発生しないものが好ましいことはいうまでもなく、炭酸塩、酸化物又は水酸化物も好ましい。

【0060】 なお、本発明の炭化珪素質多孔体の製造方法においては、仮焼は金属珪素が溶融する温度より低い温度にて実施することが好ましい。具体的には、 $150\sim 700^\circ\text{C}$ 程度の所定の温度で一旦保持しても良く、また、所定温度域で昇温速度を $50^\circ\text{C}/\text{hr}$ 以下に遅くして仮焼してもよい。また、所定の温度で一旦保持する手法については、使用した有機バインダーの種類と量により、一温度水準のみの保持でも複数温度水準での保持でも良く、更に複数温度水準で保持する場合には、互いに保持時間を同じにしても異ならせてもよい。また、昇温速度を遅くする手法についても同様に、ある一温度区域間のみ遅くしても複数区間で遅くしても良く、更に複数区間の場合には、互いに速度を同じとしても異ならせてもよい。

【0061】 耐火性粒子が金属珪素で結合された組織を得るためには、金属珪素が軟化する必要がある。金属

珪素の融点は $1410^\circ\text{C}$ であるので、金属珪素のみで結合された組織を得るためには、 $1410^\circ\text{C}$ 以上で本焼成することが好ましく、珪酸塩化合物相によっても結合された組織を得るためには、 $1300^\circ\text{C}$ 以上で本焼成することが好ましい。また、最適な焼成温度は組織の微構造や特性値からも決定される。ただし、 $1600^\circ\text{C}$ を超える温度では金属珪素の蒸発が進行し、金属珪素を介した結合が困難になるため、本焼成の温度は $1300\sim 1600^\circ\text{C}$ が適当であり、 $1350\sim 1550^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0062】 なお、前記の特開平6-182228号公報に示される再結晶法を用いた製造方法によれば、炭化珪素粒子同士で結合した構造を有するために高い熱伝導率の焼結体得られるが、先に述べたように蒸発凝縮という機構で焼結するので、炭化珪素を蒸発させるために、本発明の製造方法よりも高い焼成温度を必要とし、実用上使用可能な炭化珪素質多孔体を得るためには少なくとも $1800^\circ\text{C}$ 以上、通常は $2000^\circ\text{C}$ 以上の高温で焼成する必要がある。

【0063】

【実施例】 以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0064】 (実施例1) 平均粒径 $32.6\mu\text{m}$ の $\text{SiC}$ 原料粉末と、平均粒径 $4\mu\text{m}$ の $\text{Si}$ 粉末とを、質量比で $80:20$ の組成となるように配合し、この粉末 $100$ 質量部に対して、有機バインダーとしてメチルセルローズ $6$ 質量部、界面活性剤 $2.5$ 質量部、及び水 $24$ 質量部を加え、均一に混合及び混練して成形用の坯土を得た。得られた坯土を、押出成形機にて外径 $45\text{mm}$ 、長さ $120\text{mm}$ 、隔壁厚さ $0.43\text{mm}$ 、セル密度 $100$ セル/平方インチ ( $16$ セル/ $\text{cm}^2$ ) のハニカム形状に成形した。

【0065】 このハニカム成形体を低酸素雰囲気、 $550^\circ\text{C}$ で $3$ 時間、脱脂のための仮焼を行った後、 $2\text{hPa}$ の $\text{Ar}$ 雰囲気において $1450^\circ\text{C}$ で $2$ 時間の焼成を行い、多孔質でハニカム構造の炭化珪素質多孔体を作製した。また、図5に、得られた炭化珪素質多孔体の微細構造である顕微鏡写真を示す。なお、図中、灰色部分が炭化珪素粒子、白色部分が金属珪素、黒色部分が気孔である。以下、顕微鏡写真に関しては同様である。

【0066】 (実施例2) 仮焼までは前記実施例1と同様に行った。得られた仮焼体を、 $4\%$ の水素を含んだ $\text{Ar}$ 雰囲気において $1450^\circ\text{C}$ で $2$ 時間の焼成を行い、多孔質でハニカム構造の炭化珪素質多孔体を作製した。また、図6に、得られた炭化珪素質多孔体の微細構造である顕微鏡写真を示す。

【0067】 (実施例3) 平均粒径 $32.6\mu\text{m}$ の $\text{SiC}$ 原料粉末と、平均粒径 $4\mu\text{m}$ の $\text{Si}$ 粉末とを、質量比で $80:20$ の組成となるように配合し、この粉末 $10$



0質量部に対して炭酸カルシウムを1質量%（カルシウム換算で0.4質量%）添加し、混合した。更に、この粉末100質量部に対して、有機バインダーとしてメチルセルローズ6質量部、界面活性剤2.5質量部、及び水24質量部を加え、均一に混合及び混練して成形用の坯土を得た。得られた坯土を、押出成形機にて外径45mm、長さ120mm、隔壁厚さ0.43mm、セル密度100セル/平方インチ（16セル/cm<sup>2</sup>）のハニカム形状に成形した。

【0068】 このハニカム成形体を低酸素雰囲気、550℃で3時間、脱脂のための仮焼を行った後、Ar雰囲気において1450℃で2時間の焼成を行い、多孔質でハニカム構造の炭化珪素質多孔体を作製した。また、図7に、得られた炭化珪素質多孔体の微細構造である顕微鏡写真を示す。

【0069】（実施例4）炭酸カルシウムを1質量%（カルシウム換算で0.4質量%）添加することに代えて、炭酸ストロンチウムを1質量%（ストロンチウム換算で0.6質量%）添加すること以外は、前記実施例3と同様の方法により、多孔質でハニカム構造の炭化珪素質多孔体を作製した。

【0070】（実施例5）SiC原料粉末と、Si粉末

	平均気孔径 ( $\mu\text{m}$ )	気孔率 (%)	強度 (MPa)	熱伝導率 (W/mK)
実施例1	15	53	13	21
実施例2	15	51	19	17
実施例3	14	50	23	16
実施例4	13	49	27	16
実施例5	15	48	34	8
比較例1	7	42	11	14

【0074】 表1に示すように、実施例1～5の本発明に係る炭化珪素質多孔体は、比較例1の炭化珪素質多孔体に比して平均気孔径が大きく、また、高气孔率である。更に、実施例1～4の炭化珪素質多孔体は、強度・熱伝導率ともに比較例1に比して高いために耐熱衝撃性に優れているものであり、本発明の優れた効果を確認することができた。

【0075】 一方、実施例5の炭化珪素質多孔体は、実施例1～4の炭化珪素質多孔体と同等の平均細孔径、気孔率、及び強度でありながらも、熱伝導率が低いものであることが判る。即ち、実施例5の炭化珪素質多孔体はMg-Al珪酸塩であるコーディエライトを含むことに起因して、その熱伝導率が低下したものと考えられる。従って、使用する材料、及びその組成を調整することにより、得られる炭化珪素質多孔体の細孔特性（平均細孔径、気孔率等）、機械的特性（強度等）、及び熱的特性（熱伝導率等）を、用途に応じて適宜制御することが可能であることが判明した。

【0076】 また、実施例1～3の本発明に係る炭化

とを質量比で80:20の組成となるように配合することによって、SiC原料粉末、Si粉末、及びコーディエライト（Mg-Al珪酸塩）粉末を、質量比で80:10:10の組成となるように配合すること以外は、前記実施例3と同様の方法により、多孔質でハニカム構造の炭化珪素質多孔体を作製した。

【0071】（比較例1）仮焼までは前記実施例1と同様に行った。得られた仮焼体を、常圧、Ar雰囲気において1450℃で2時間の焼成を行い、多孔質でハニカム構造の炭化珪素質多孔体を作製した。また、図8に、得られた炭化珪素質多孔体の微細構造である顕微鏡写真を示す。

【0072】（物理特性試験）上記実施例1～3、及び比較例1において作製した各炭化珪素質多孔体について、水銀圧入法にて平均気孔径を測定し、アルキメデス法により気孔率を測定した。また、所定の試験片を切り出し、室温条件下において材料試験機を用いた3点曲げ試験を行い、強度を測定した。更に、レーザーフラッシュ法にて熱伝導率を測定した。結果を表1に示す。

【0073】

【表1】

珪素質多孔体は、図5～7に示すように、炭化珪素粒子と金属珪素との接触角が鋭角であり、接触面積が広い。更に、ドメイン同士の間隙によって気孔が形成されており、図8に示すような、炭化珪素粒子と金属珪素との接触角が鈍角である場合に比して、気孔が大径化されていることを確認することができた。

【0077】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明の炭化珪素質多孔体、及びハニカム構造体は、炭化珪素粒子のごとき耐火性粒子を含みながらも、その製造時において比較的低い焼成温度で焼結させることができるので、製造コストを抑えるとともに歩留まりも向上し、安価に提供することができる。また、所定の微細構造を有しているために、高气孔率、高熱伝導率、及び、高強度といった特性を有する炭化珪素質多孔体であり、例えばDPFに使用した場合において、フィルター再生のために堆積したパーティキュレートを燃焼させても、フィルターを損傷させるような局所的な発熱を生ずることがなく、更に、多孔質のハニカム構造体であるので、自動車排気ガス浄

化用のフィルターや触媒担体等として高SV条件下でも好適に使用できる。

【0078】 更に、本発明の炭化珪素質多孔体の製造方法は、所定の工程及び条件によって、高気孔率、高熱伝導率であり、且つ、強度向上のなされた炭化珪素質多孔体を安価に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の炭化珪素質多孔体の微細構造における炭化珪素粒子と金属珪素との接触状態の一例を説明する模式図である。

【図2】 本発明の炭化珪素質多孔体の微細構造における炭化珪素粒子と金属珪素との接触状態の別の例を説明する模式図である。

【図3】 本発明の炭化珪素質多孔体の微細構造における炭化珪素粒子と金属珪素との接触状態の更に別の例を説明する模式図である。

【図4】 従来の炭化珪素質多孔体の微細構造における

炭化珪素粒子と金属珪素との接触状態の一例を説明する模式図である。

【図5】 実施例1において作製した炭化珪素質多孔体の微細構造である顕微鏡写真である。

【図6】 実施例2において作製した炭化珪素質多孔体の微細構造である顕微鏡写真である。

【図7】 実施例3において作製した炭化珪素質多孔体の微細構造である顕微鏡写真である。

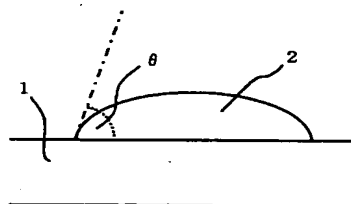
【図8】 比較例1において作製した炭化珪素質多孔体の微細構造である顕微鏡写真である。

【図9】 本発明の炭化珪素質多孔体の微細構造を説明する模式図である。

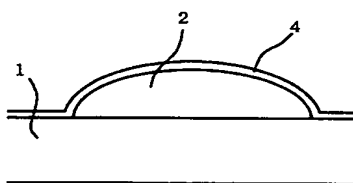
【符号の説明】

1…炭化珪素粒子、2…金属珪素、3…酸化皮膜、4…珪酸塩化合物相、5…被還元金属珪素、10…気孔、 $\theta$ …接触角。

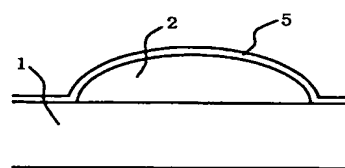
【図1】



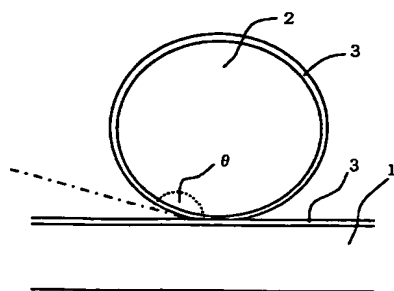
【図2】



【図3】



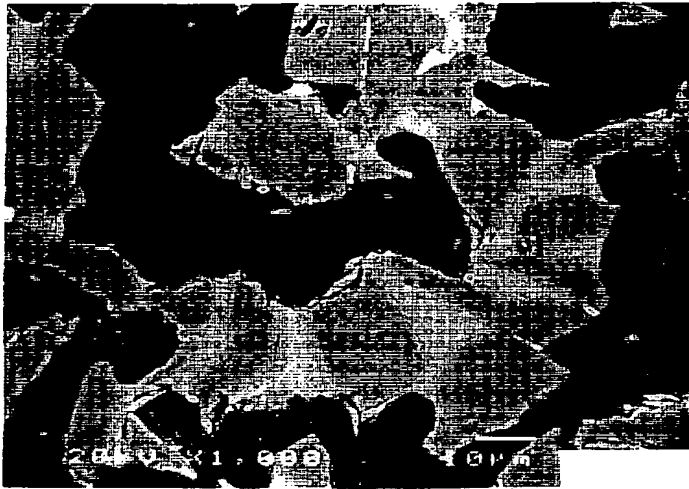
【図4】



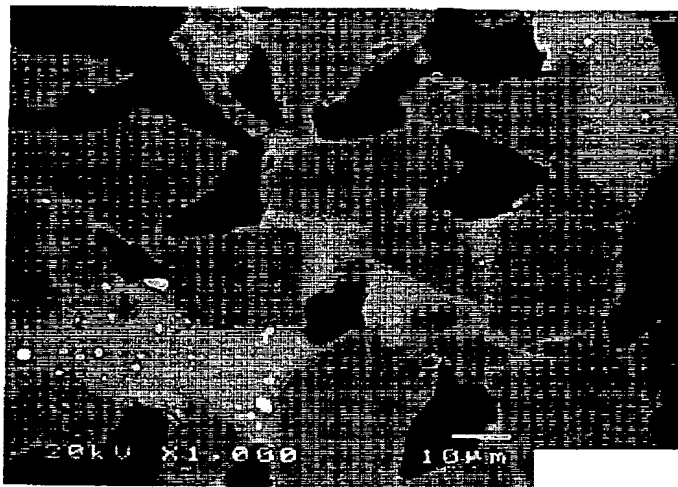
【図5】



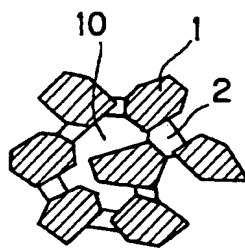
【図6】



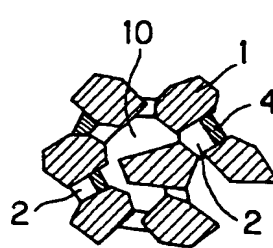
【図7】



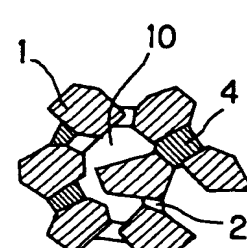
【図9】



(a)

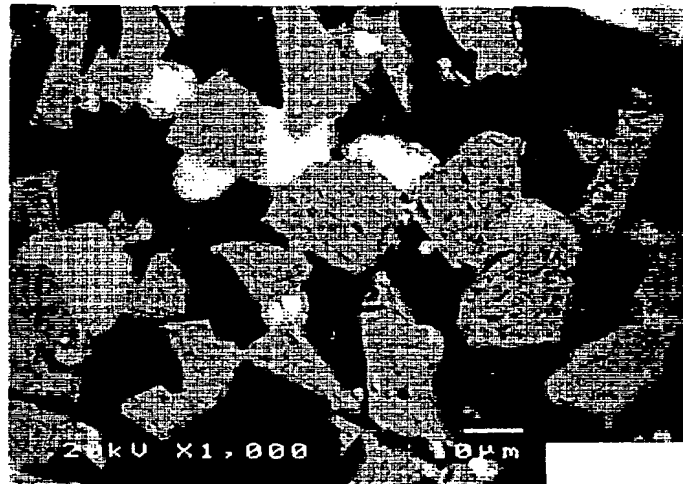


(b)



(c)

【図 8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 0 1 J 27/224 32/00 35/04 C 0 4 B 35/565	3 0 1	B 0 1 J 32/00 35/04 C 0 4 B 35/56 B 0 1 D 53/36	3 0 1 P 1 0 1 Y C
(72) 発明者 市川 周一 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 56 号 日 本碍子株式会社内		F ターム (参考) 4D019 AA01 BA05 BB06 BC07 CA01 CB06 4D048 BA06X BA45X BB02 BB17 4G001 BA04 BA05 BA07 BA22 BA62 BA65 BB04 BB05 BB07 BB22 BB62 BB65 BC17 BC26 BC46 BC52 BC54 BD02 BD04 BE31 BE34 4G019 FA12 FA13 GA02 GA04 4G069 AA01 AA08 BA13B BB15A BB15B BD05A BD05B CA03 EA19 EC17Y ED03 FA01 FB33 FB67 FC07	
(72) 発明者 原田 節 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 56 号 日 本碍子株式会社内			